

12,13

Структурные особенности углеродных материалов, синтезированных различными методами

© О.А. Стрелецкий, И.П. Иваненко, В.В. Хвостов, Н.Ф. Савченко[¶], О.Ю. Нищак, А.Ф. Александров

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

[¶] E-mail: n.f.savchenko@gmail.com, streletskiy.oleg@gmail.com

(Поступила в Редакцию 18 августа 2015 г.)

В окончательной редакции 18 апреля 2016 г.)

Представлены результаты исследования трех типов углеродных структур, синтезированных различными методами: плазмохимическим осаждением углерода из дугового разряда в магнитном поле, химическим дегидрогалогенированием прекурсора поливинилхлорид/поливинилиденхлорид и импульсно-плазменным ионно-стимулированным осаждением. Установлено, что образцы, получаемые различными методами, имеют общую особенность, которая заключается в наличии трехмерных кластеров на основе sp^2 - или sp^3 -связей, окруженных квазиодномерными углеродными цепочками. Показано изменение структуры углеродных материалов в зависимости от условий синтеза.

1. Введение

Интерес к наноструктурированным углеродным материалам в последние годы все более возрастает. Это объясняется широким разнообразием углеродных структур, которые могут быть образованы на базе трех аллотропных форм с sp^3 - (алмаз), sp^2 - (графит) и sp -гибридизацией (карбин) связывающих орбиталей. Благодаря разработке новых технологий синтеза наноуглерода были получены материалы с разнообразной микроскопической структурой, занимающие весь спектр промежуточных и переходных форм углерода от одномерного карбина до трехмерного алмаза: стеклоуглерод, фуллерены, однослойные и многослойные нанотрубки, углеродные нити, графеновые нановолокна, луковичные структуры, ультрадисперсный алмаз, различные виды сажи и другие углеродные модификации под общим названием аморфный углерод, характеризующиеся различным соотношением sp -, sp^2 - и sp^3 -связями.

Эти объекты обладают необычными по сравнению с традиционными углеродными материалами свойствами: механическими, электронными, эмиссионными, капиллярными, сорбционными и др. Для понимания этих процессов необходимо детальное исследование их структурных, механических и электрофизических свойств.

В связи с тем что в аморфных углеродных материалах возможно существование различных углеродных форм и модификаций, диагностика их структуры требует особых подходов к выбору методов анализа и интерпретации полученных данных. Структурная классификация таких материалов требует учета дополнительных предопределяющих их свойства признаков, таких как ближний порядок в кластере, валентность, тип гибридации химических связей и др.

Целью настоящей работы являлось исследование структуры наноструктурированного углерода, полученного различными технологическими методами: плаз-

мохимическим осаждением углерода (CVD) из дугового разряда в магнитном поле [1], химическим дегидрогалогенированием прекурсора поливинилхлорид/поливинилиденхлорид [2] и импульсно-плазменным ионно-стимулированным осаждением [3]. Углеродные образцы изучались методами просвечивающей микроскопии на электронном микроскопе LEO 912 AM Omega, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) на спектрометре Jobim Yvon Mole Spectrometer с длиной волны излучаемого света $\lambda = 532 \text{ nm}$, атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе Femto Scan online и растровой электронной микроскопии на микроскопе LEO 1455VP.

2. Результаты исследования и их обсуждение

2.1. Исследование углеродных образцов, полученных плазмохимическим синтезом. Первая серия образцов изготавливалась методом плазмохимического осаждения углерода из газовой фазы при дуговом разряде в магнитном поле в атмосфере аргона и атомарного водорода в присутствии метана [1]. Содержание аргона 20%, водорода 75%, метана 5%, при этом остаточное давление в камере составляло $7 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$. Напряжение разряда составляло порядка 1 kW. Углеродные пленки осаждались при температуре подложки 600–700°C на поверхность стандартной пластины p -Si. Исследовались углеродные пленки различной толщины h : 0.5, 1.0 и 1.5 μm . Толщина нанесенной пленки определялась с помощью растрового электронного микроскопа по сколу края кремниевой пластины.

На рис. 1 представлен рельеф поверхности образцов, полученный в атомно-силовом микроскопе, из которого следует, что средний размер кластеров составляет 300 nm. В литературе [4] подобную структуру, получен-

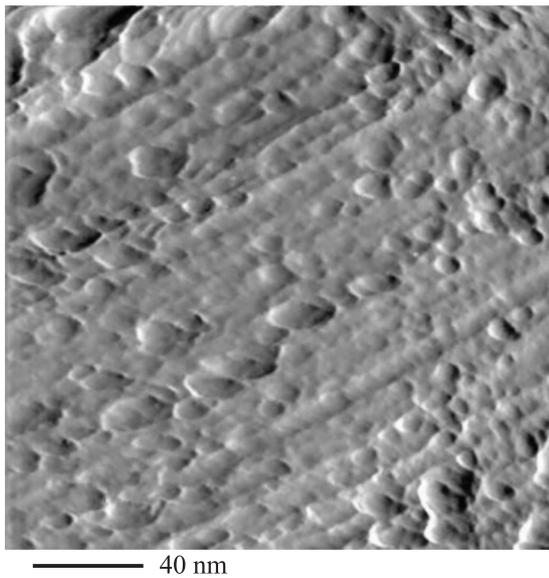


Рис. 1. АСМ-изображение ($5 \times 5 \mu\text{m}$) поверхности углеродной пленки, синтезированной плазмохимическим методом.

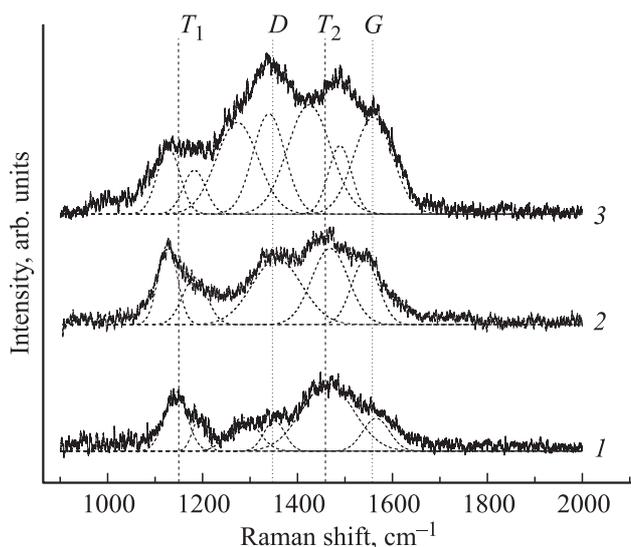


Рис. 2. КР-спектры углеродных пленок, синтезированных плазмохимическим методом. Толщина пленок, μm : 1 — 0,5, 2 — 1,0, 3 — 1,5.

ную CVD методом, состоящую из сросшихся круглых конгломератов, размер которых определяется плотностью зародышеобразования на поверхности подложки, называют „цветная капуста“ (cauliflower).

На рис. 2 приведены КР-спектры углеродных пленок различных толщин. Во всех спектрах присутствуют две основные линии вблизи 1580 и 1350 cm^{-1} , характерные для всех углеродных материалов (G - и D -линии). Из литературных данных [5] известно, что линия 1580 cm^{-1} содержит информацию о sp^2 -связанном углероде, в микрокристаллическом углероде происходит ее уширение и сдвиг в высокочастотную часть спектра.

Для наглядности экспериментальные кривые раскладываются на гаусс-лоренцовы составляющие. КР-спектр углеродной пленки толщиной $h = 0,5 \mu\text{m}$ имеет линии 1140 , 1190 , 1285 , 1355 cm^{-1} и широкий пик при 1465 cm^{-1} с плечом в области 1565 cm^{-1} . С увеличением толщины пленки наблюдаются рост интенсивности линии 1140 cm^{-1} и смещение ее к 1125 cm^{-1} при сохранении плеча вблизи 1180 cm^{-1} , а также рост интенсивности линий вблизи 1350 и 1465 cm^{-1} .

Разложение КР-спектра углеродной пленки с $h = 1,5 \mu\text{m}$ на гауссовы составляющие выявляет семь линий: 1125 , 1180 , 1270 , 1340 , 1425 , 1480 и 1560 cm^{-1} . В литературе [6–8] приводятся спектры, схожие со спектром 3 на рис. 2, которые авторы интерпретируют как „наноалмазные“. В работах [6,9,10] линию 1150 cm^{-1} авторы связывают с наличием углеродных цепочек типа *trans*-полиацетилена, бутадиена и пр. В работе [11] линию 1140 cm^{-1} относят к гексагональному алмазу.

В работах [12,13] в похожих КР-спектрах выделяют четыре линии: 1150 , 1460 , 1332 , 1560 cm^{-1} , первые две из которых относят к *trans*-полиацетиленовым образованиям, а две другие — к алмазным кластерам [14]. Частота 1150 cm^{-1} (T_1) отвечает $C-C$ -колебаниям в плоскости, а 1460 cm^{-1} (T_2) — $C=C$ -колебаниям на растяжение и $C-H$ -колебаниям кручения. Следует отметить, что соответствующие этим колебаниям пики изменяют свое положение синхронно при различных энергиях возбуждающего излучения, „алмазная“ же линия вблизи положения 1332 cm^{-1} остается неизменной [12]. После отжига при $T = 1200^\circ\text{C}$ две первые линии исчезают, а D -линия (1332 cm^{-1}) остается. Такие изменения в спектрах авторы объясняют отсутствием структурной связи *trans*-полиацетиленовой составляющей с алмазной.

Таким образом, интерпретация КР-спектров исследуемых углеродных пленок с использованием литературных данных позволяет предположить, что их структура состоит из наноуглеродных кластеров (по-видимому, имеющих структуру типа наноалмаза), окруженных цепочечными фрагментами.

Любопытным является тот факт, что как линии 1125 и 1425 cm^{-1} на кривой 3 (рис. 2), так и линии 1180 и 1480 cm^{-1} находятся друг от друга на одинаковом расстоянии (300 cm^{-1}). Можно предположить, что это связано с двумя конфигурациями цепочек, окружающих наноуглеродные кластеры [15].

Известно [16], что с увеличением длины цепочки *trans*-полиацетилена положение линии 1150 cm^{-1} смещается в низкочастотную область, что и наблюдается в нашем случае при увеличении толщины пленки. Длина цепочечных фрагментов для кривых 1 и 2 (рис. 2) согласно [17], составляет более 10 атомов, а по данным работы [12] ее можно оценить в 4–5 атомов.

Линия вблизи 1250 – 1270 cm^{-1} (рис. 2) характерна как для алмазных, так и для графитовых структур. Расчеты для однофононной плотности состояний графита [18] дают линии 1620 , 1580 , 1350 и 1230 cm^{-1} . Монокристаллический алмаз содержит основную линию

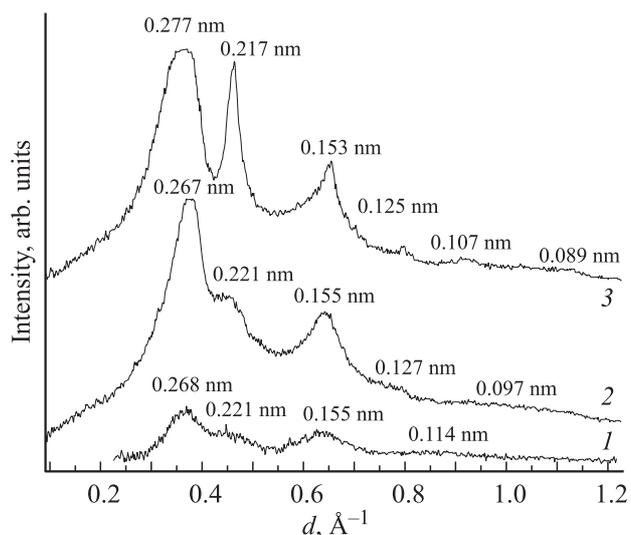


Рис. 3. Картины распределения интенсивности электронной дифракции углеродных пленок толщиной 0.5 (1), 1.0 (2) и 1.5 μm (3).

1332 cm^{-1} , соответствующую поперечному оптическому фону симметрии F^{2g} . В наноструктурах снимается правило отбора колебаний, что выражается в появлении дополнительных линий в наноалмазе, однофононная плотность состояний которого [19] содержит максимумы при $500, 800, 1355, 1250, 1150$ и 1050 cm^{-1} . Таким образом, линия $1250\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$ совпадает с максимумом плотности состояний как для графитовых, так и для наноалмазных структур. Следует учитывать, что линия в области 1250 cm^{-1} может также быть проявлением *cis*-полиацетиленовых колебаний [6,17].

На рис. 3 представлены картины распределения интенсивности электронной дифракции углеродных пленок различной толщины. Основные максимумы, за исключением $0.26\text{--}0.28\text{ nm}$, хорошо совпадают с приведенными в [20] дифракционными данными для карбиновой структуры. В этой же работе отсутствие в КР-спектре линий 1150 и 2100 cm^{-1} , характерных для карбина, авторы объясняют возможным разрушением структуры под действием лазерного возбуждения.

Похожие дифракционные максимумы наблюдались в работе [21], где структура из кумуленовых пятиатомных цепочек была получена в интеркалированном натрием графите при высоком давлении. Полученные экспериментальные межплоскостные расстояния хорошо совпадают со значениями для *trans*-полиацетилена [22,23] и алмазоподобной структуры [24].

Интерпретацию дифракционных данных можно провести в рамках модели двух структур, предложенной выше на основе КР-спектроскопии.

В работе [25] при наблюдении фазового перехода алмаз–графит в процессе отжига обнаружены дополнительная линия 0.26 nm , сателлиты вблизи основной „алмазной“ линии (111) и широкое гало с большим

межплоскостным расстоянием, что авторы связывают с наличием в структуре пакетов плоскостей и упорядоченных углеродных цепочек, информация о которых в КР-спектрах не проявлялась. Из литературы известно подобие алмазной (111) и графитовой (0001) плоскостей, возникающее при росте углеродной пленки на гофрированных гексагональных плоскостях алмаза (111), имеющих такую же ориентацию, как и гексагональные графитовые листы [26]. О появлении запрещенных для кристаллического алмаза рефлексов сообщалось в работе [27], где также наблюдались линии с межплоскостными расстояниями $0.25, 0.15, 0.21\text{ nm}$, которые нельзя отнести к искажениям в кристаллической решетке вследствие сильной интенсивности данных линий. В работе [4] получалась схожая структура, состоящая из двух подструктур, где на алмазную дифракционную картину накладывалась графитовая с характерными для графита межплоскостными расстояниями. Следовательно, в первом приближении линии вблизи $0.26\text{--}0.28\text{ nm}$ можно отнести к образованиям типа *trans*-полиацетилена, а линию вблизи 0.21 nm — к алмазоподобным зернам. Данная структура может представлять собой подобие луковичных систем [28].

2.2. Исследование углеродных образцов, полученных химическим методом. Исследуемые образцы были получены методом дегидрогалогенирования прекурсора — сополимера поливинилхлорида и поливинилиденхлорида [2] — с последующим удалением побочных продуктов химической реакции а) кипячением в спирте и б) промывкой в дистиллированной воде в ультразвуковой ванне. Отжиг образцов проводился в два этапа: на воздухе до температуры 300°C с целью удаления остаточных примесей и в атмосфере аргона до температуры 700°C с целью активации углеродного материала.

Далее образцы измельчались на шаровой мельнице в атмосфере аргона до размера гранул менее $1\text{ }\mu\text{m}$ и в виде мелкодисперсных порошков наносились на кремниевые подложки для структурных исследований. На рис. 4

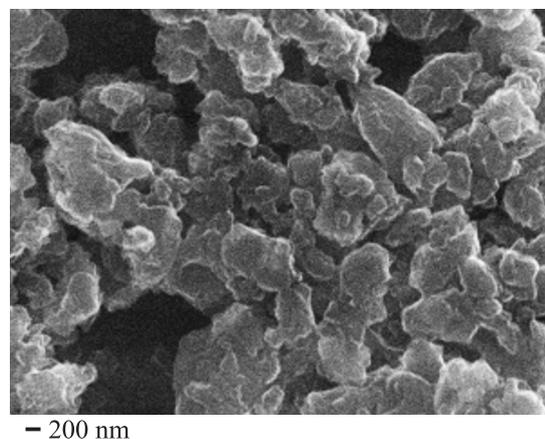


Рис. 4. Картина морфологии углеродного образца после измельчения в шаровой мельнице.

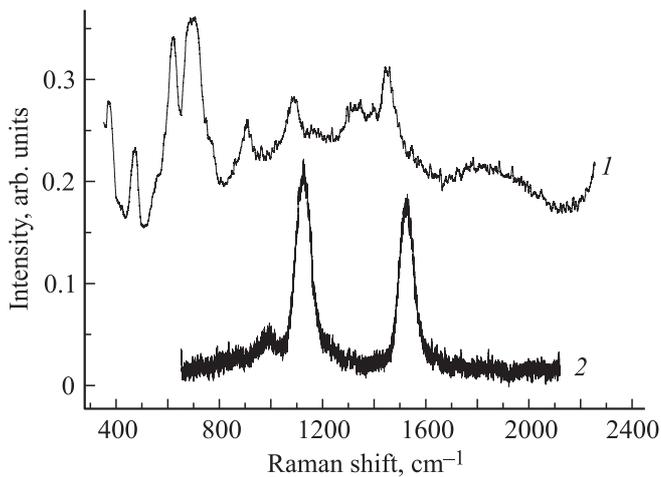


Рис. 5. КР-спектр прекурсора (1), 2 — КР-спектр после его дегидрогалогенирования.

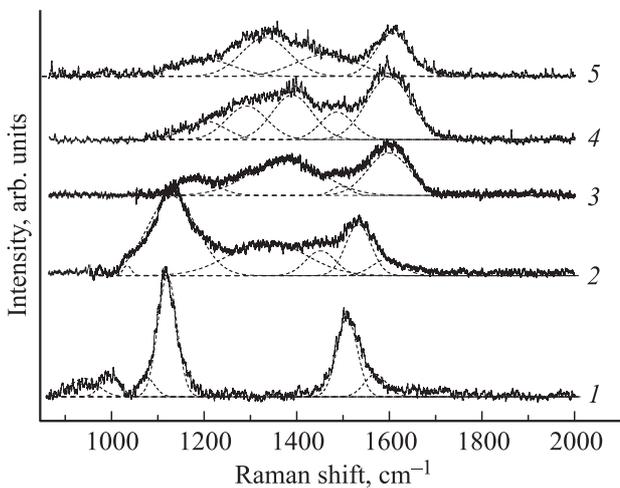


Рис. 6. КР-спектры углеродных образцов после отжига при различных температурах в атмосфере аргона: после дегидрогалогенирования (1), после отжига при $T = 100$ (2), 300 (3), 500 (4) и 700°С (5).

показана картина морфологии углеродного образца после измельчения в шаровой мельнице, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Спектры комбинационного рассеяния прекурсора показаны кривой 1 на рис. 5, кривой 2 на этом рисунке представлены спектры после его дегидрогалогенирования. Спектр 1 хорошо согласуется с табличными данными для поливинилиденхлорида [29], а после дегидрогалогенирования наблюдается его резкое изменение (спектр 2): появляются две линии 1201 и 1520 см⁻¹, характерные для структуры *trans*-полиацетиленового типа [23], что вполне объяснимо, поскольку в результате дегидрогалогенирования удаляется хлор, который замещается атомами водорода.

На рис. 6 представлены КР-спектры образцов после отжига в атмосфере аргона при различных температурах. Спектр 1 измерен для образца, полученного сразу

после дегидрогалогенирования, и имеет линии вблизи 940, 1000, 1070, 1120, 1510 (*G*-линия), 1570 см⁻¹. После отжига при температуре $T = 100^\circ\text{C}$ (кривая 2) в спектре проявляются шесть линий: 1035, 1130, 1340 (*D*-линия), 1450, 1530, 1600 см⁻¹. Видно, что основные линии сместились в более высокочастотную область, соответствующую более жестким колебаниям структуры, а также появились новые линии: 1340 и 1450 см⁻¹.

При дальнейшем повышении температуры до 300°С (кривая 3) основной *trans*-полиацетиленовый пик смещается в еще более высокочастотную область к 1180 см⁻¹, а интенсивность уменьшается, *D*-линия сильно уширилась, выросла по интенсивности и сместилась в область 1380 см⁻¹, линия 1450 см⁻¹ перешла в высокочастотную область к 1500 см⁻¹, *G*-линия выросла по ширине и интенсивности. После отжига при $T = 500^\circ\text{C}$ (кривая 4) *D*-линия уширяется, становится асимметричной и может быть разложена на три пика с максимумами 1200, 1290, 1390 см⁻¹. *G*-линия смещается к 1600 см⁻¹. После отжига при $T = 700^\circ\text{C}$ (кривая 5) в КР спектре остаются четыре линии: 1200, 1340, 1470, 1610 см⁻¹.

Смещение линий в высокочастотную область к 1200 и 1470 см⁻¹ связано с уменьшением длины цепочечной подструктуры, что приводит к увеличению жесткости связи [30].

Оценка длины углеродной цепочки, согласно [17], дает следующие значения для исследуемых структур (рис. 6): более 20 атомов — для кривой 1, 20 атомов — для кривой 2, 15 — для кривой 3, 10 — для кривой 4, 8 атомов — для кривой 5.

Результаты дифракционного анализа (рис. 7) для образца после дегидрогалогенирования (кривая 2) и образца, отожженного в атмосфере аргона при температуре 700°С (кривая 1), свидетельствуют об аморфной цепочечной структуре [23].

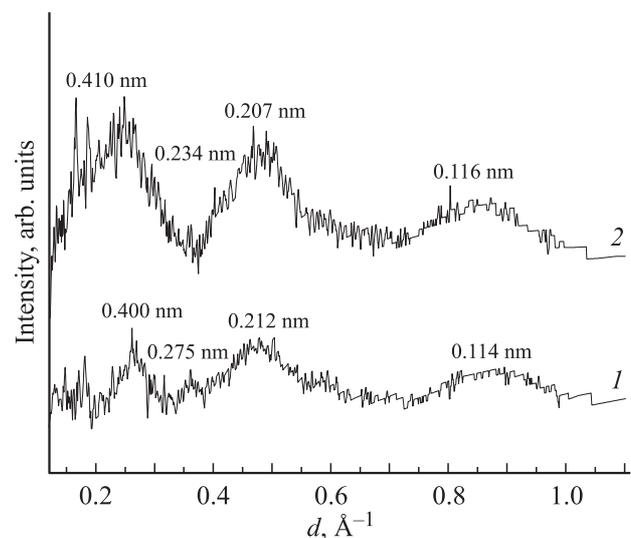


Рис. 7. Картины распределения интенсивности электронной дифракции углеродных образцов: после отжига при $T = 700^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона (1) и после дегидрогалогенирования (2).

2.3. Исследование углеродных образцов, полученных импульсно-плазменным методом. Исследуемые образцы наносились на поверхность монокристаллического кремния импульсно-плазменным методом [3] в атмосфере смеси газов аргона и азота в соотношении 70 : 30 при остаточном давлении в рабочей камере $5 \cdot 10^{-4}$ Торг. В процессе напыления производилась ионная стимуляция ионами аргона различной энергии [3]. Температура подложки не превышала 50°C .

На рис. 8 представлено изображение поверхности образца, полученное в атомно-силовом микроскопе.

На рис. 9 приведены КР-спектры пленок, полученных при различных энергиях ионной стимуляции. КР-спектр пленки, напыленной без ионной стимуляции, имеет вид, соответствующий полностью разупорядоченному углероду [6] с центральной линией 1540 cm^{-1} . При энергии 200 eV в спектре видна основная линия, сместившаяся в низкочастотную область, и появляется плечо в области 1370 cm^{-1} . При дальнейшем повышении энергии до 500 eV наблюдаются три основных максимума: 1230 , 1430 и сместившийся в низкочастотную область основной максимум 1530 cm^{-1} .

При энергии ионов аргона выше 700 eV КР-спектры отвечают структуре аморфного углерода.

В работе [31] в результате напыления образцов CVD-методом кроме основных *D*- и *G*-линий наблюдались линии 1200 и 1470 cm^{-1} . Разложение на гауссовы составляющие выявляет следующие линии: 1230 , 1370 , 1480 и 1540 cm^{-1} . Данные линии в нашем случае можно отнести к наноструктуре, схожей с описанной ранее луковичноподобной и состоящей из частиц очень малых размеров (по данным просвечивающей электронной микроскопии — порядка 10 \AA , см. рис. 10). В большинстве работ, например [32], при напылении структур CVD-методом с добавлением азота структурные изменения в пленке проявляются в основном в смещении *G*-линии в низкочастотную область на фоне роста и уширения *D*-линии, что объясняется преимущественно ростом sp^3 -кластеров и соответственно снижением вклада sp^2 -связей в интенсивность линии. В нашем случае при ионной стимуляции поверхности происходит формирование наноструктурированного углерода за счет встраиваемого азота аналогично [31]. При малых значениях энергий ионов структура остается аморфной, при увеличении энергии наблюдается тенденция к образованию поликристаллической структуры на базе нанокристаллов, при дальнейшем увеличении энергии в нашем случае структура становится полностью разупорядоченной.

Исследования, проведенные при помощи КР-спектроскопии, представлены на рис. 9 и показывают, что изменение энергии стимулирующего облучения приводит к изменению структуры синтезируемых пленок.

На рис. 10 представлена картина распределения интенсивности электронной дифракции углеродной пленки, синтезированной импульсно-плазменным методом

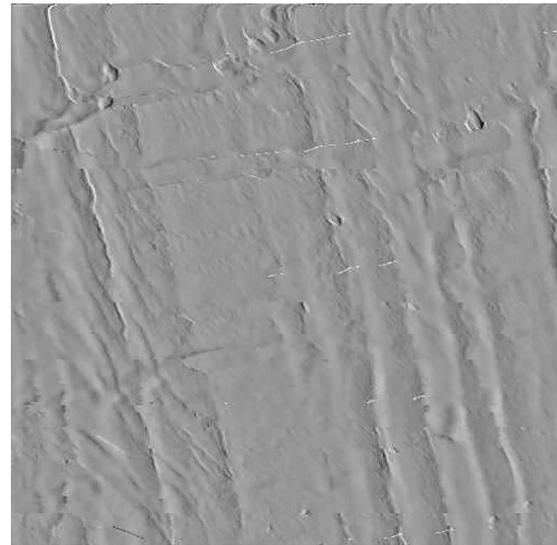


Рис. 8. АСМ-изображение ($6 \times 6\text{ }\mu\text{m}$) поверхности образца, нанесенного на подложку кремния.

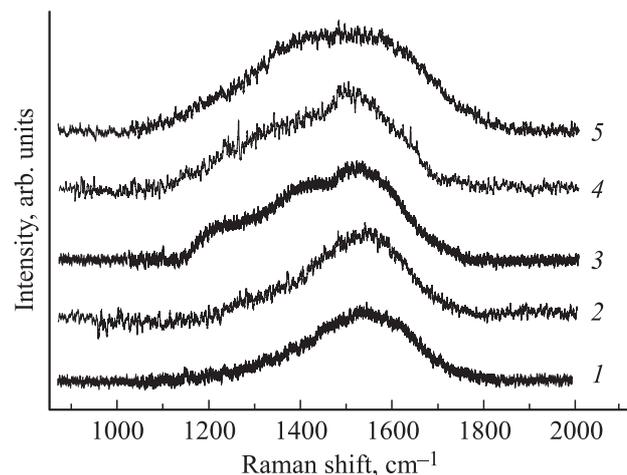


Рис. 9. КР-спектры образцов, нанесенных при различных энергиях облучающих ионов: 0 (1), 200 (2), 500 (3), 700 (4), 1000 eV (5).

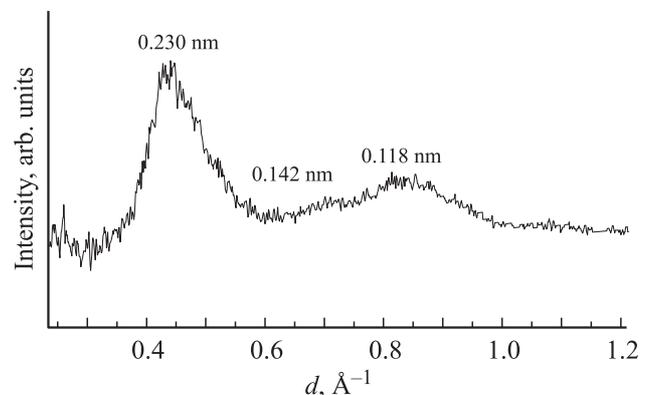


Рис. 10. Картина распределения интенсивности электронной дифракции углеродной пленки, синтезированной импульсно-плазменным методом при энергии стимулирующих ионов 500 eV .

при энергии стимулирующих ионов 500 eV. Рассчитанный по ней размер кристаллита составляет 30 Å. Линия, соответствующая межплоскостному расстоянию 2.3 nm, может относиться к цепочкам типа *cis*-полиацетиленовых, причем наблюдается ее общая асимметрия вследствие наложения алмазоподобной составляющей структуры. Можно предположить, что такая структура состоит из мелкодисперсных гранул алмазоподобного типа (размером порядка 1 nm), окруженных слоем из коротких *cis*-цепочек.

3. Заключение

В работе показано наличие в исследованных образцах, синтезированных различными методами (плазмохимическим осаждением, химическим методом и импульсно-плазменным), общих структурных особенностей, связанных с наличием двух структурных составляющих: оболочки со структурой типа *trans*-полиацетиленовой и алмазоподобного или графитового ядра.

Различное сочетание этих двух подструктур, вероятно, может приводить к существенным изменениям трибологических, электрофизических и оптических свойств материала, что подтверждается результатами исследований различных авторов, занимающихся синтезом алмазоподобных пленок CVD методом.

Список литературы

- [1] Б.М. Булычев, Т.М. Звукова, А.И. Сизов, А.Ф. Александров, Ю.А. Коробов, М.В. Канзюба, А.В. Хомич. Изв. АН. Сер. хим. 9, 1678 (2010).
- [2] Yu.P. Kudryavtsev, S.E. Evsyukov, V.G. Babaev, M.B. Guseva, V.V. Khvostov, L.M. Krechko. Carbon. 30, 213 (1992).
- [3] V.G. Babaev, M.B. Guseva, N.D. Novikov, V.V. Khvostov, P. Flood. Polyynes: synthesis, properties, and applications / Ed. F. Cataldo. Taylor & Francis, Boca Raton—London—N.Y. (2006) P. 219.
- [4] Y. Show, V.M. Swope, G.M. Swain. Diamond Relat. Mater. 18, 1426 (2009).
- [5] M. Yoshikawa, N. Nagai, M. Matsuki, H. Fukuda, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, I. Nagai. Phys. Rev. B 46, 7169 (1992).
- [6] A.C. Ferrari, J. Robertson. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A. 362, 2477 (2004).
- [7] D. Pradhan, I.N. Lin. ACS Appl. Mater. Inter. 1, 1444 (2009).
- [8] K.J. Sankaran, P.T. Joseph, H.C. Chen, N.H. Tai, I.N. Lin. Diamond Relat. Mater. 20, 232 (2011).
- [9] A.C. Ferrari, J. Robertson. Phys. Rev. B 63, 121405(R) (2001).
- [10] Н.Н. Мельник, Д.Ю. Коробов, О.С. Пляшечник, В.В. Савранский. Кратк. сообщения по физике 7, 24 (2013).
- [11] J. Kohanoff. Comput. Mater. Sci. 2, 221 (1994).
- [12] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, P. Knoll, S. Bokova, N. Salk, B. Gunther. Diamond Relat. Mater. 12, 268 (2003).
- [13] H. Kuzmany, R. Pfeiffer, N. Salk, B. Gunther. Carbon 42, 911 (2004).
- [14] C.S. Wang, H.C. Chen, H.F. Cheng, I.N. Lin. J. Appl. Phys. 107, 034304 (2010).
- [15] А.П. Семенов, А.Ф. Белянин, И.А. Семенова, П.В. Пашенко, Ю.А. Барнаков. ЖТФ 74, 5, 101 (2004).
- [16] F.J. Owens. Physica E 25, 404 (2005).
- [17] H.E. Schaffer, R.R. Chance, R.J. Silbey, K. Knoll, R.R. Schrock. J. Chem. Phys. 94, 4161 (1991).
- [18] R. Al-Jishi, G. Dresselhaus. Phys. Rev. B 26, 4514 (1982).
- [19] P. Pavone, K. Karch, O. Schutt, W. Windl, D. Strauch, P. Giannozzi, S. Baroni. Phys. Rev. B 48, 3156 (1993).
- [20] R.B. Heimann, I. Burlacov, J.I. Kleiman, S. Horodetsky. Polyynes: synthesis, properties, and applications / Ed. F. Cataldo. Taylor & Francis. Boca Raton—London—N.Y. (2006). P. 37.
- [21] I.A. Udod, B.M. Bulychev, S.P. Sirotinkin, V.G. Babaev, Yu.P. Kudryavtsev. Synth. Met. 60, 57 (1993).
- [22] P. Robin, J.P. Pouget, R. Comes, H.W. Gibson, A.J. Epstein. J. Phys. Collaue 44, C3-77 (1983).
- [23] J.C.W. Chien. Polyacetylene. Chemistry, physics, and material science. Academic Press, Orlando, Florida (1984). 648 p.
- [24] R.B. Heimann. Diamond Relat. Mater. 3, 1151 (1994).
- [25] А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.Ю. Давыдов, Ю.А. Певцова. ФТТ 39, 6, 1125 (1997).
- [26] Z. Li, L. Wang, T. Suzuki, A. Argoitia, P. Pirouz, J.C. Angus. J. Appl. Phys. 73, 711 (1993).
- [27] В.П. Новиков, В.П. Дымонт. Письма в ЖТФ 23, 9, 40 (1997).
- [28] D. Ugarte. MRS Bull. 19, 11, 39 (1994).
- [29] А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Справочник. Физматлит, М. (2001). 656 с.
- [30] A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson. Phys. Rev. B 67, 155306 (2003).
- [31] C. Wang, S. Yang, H. Li, J. Zhang. J. Appl. Phys. 101, 013501 (2007).
- [32] F. Wen, N. Huang, H. Sun, J. Wang, Y.X. Leng. Surf. Coatings Technol. 186, 118 (2004).